

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-019415

(43)Date of publication of application : 23.01.2001

(51)Int.Cl.

C01B 31/12

(21)Application number : 11-196492

(71)Applicant : PETOCA LTD

(22)Date of filing : 09.07.1999

(72)Inventor : MOCHIDA ISAO
KAWABUCHI YUJI

(54) METHOD AND DEVICE FOR ALKALI RECYCLE REGENERATION OF CARBON MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method and device for alkali recycle regeneration of a carbon material capable of reducing the total quantity of an alkali regenerating agent to be used and simplifying a treatment stage after regeneration.

SOLUTION: In the method for alkali recycle regeneration of a carbon material the following for conditions are kept. (1) After an alkali metal generated when the carbon material is regenerated utilizing an alkali metal compound as a regenerating agent is caught by a carbon material layer, the alkali metal is hydrated to be returned to the alkali regenerating agent and the alkali regeneration is carried out again. (2) An inert gas is flowed to transfer the alkali metal generated when the carbon material is regenerated. (3) The temperature of the carbon material layer which catches the alkali metal is controlled. (4) The carbon material layer holding the alkali metal is regenerated. The device for alkali recycle regeneration of the carbon material is provided with an alkali regeneration reaction section, a catching section for catching the alkali metal receiving at least one step and provided with a temperature controlling means, an inlet for introducing the inert gas, an outlet for discharging the gas and an inlet for introducing steam.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-19415

(P2001-19415A)

(43) 公開日 平成13年1月23日 (2001. 1. 23)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード(参考)

C 0 1 B 31/12

C 0 1 B 31/12

4 G 0 4 6

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平11-196492

(22) 出願日 平成11年7月9日 (1999. 7. 9)

(71) 出願人 000137030

株式会社ベトカ

東京都千代田区紀尾井町3番6号

(72) 発明者 持田 勲

福岡県福岡市東区香椎2-28-10

(72) 発明者 河淵 祐二

茨城県鹿島郡神栖町東和田4番地 鹿島石

油株式会社内

(74) 代理人 100095902

弁理士 伊藤 穰 (外2名)

Fターム(参考) 4G046 HA07 HA10 HB03 HC02 HC03

HC09 HC12 HC14 HC15 HC26

(54) 【発明の名称】 炭素材のアルカリリサイクル賦活方法及びその装置

(57) 【要約】

【解決手段】 ①アルカリ金属化合物を賦活剤とする炭素材のアルカリ賦活時に発生するアルカリ金属を炭素材層で捕捉した後に、水和してアルカリ賦活剤に戻し、再度アルカリ賦活を行う炭素材のアルカリリサイクル賦活方法。②炭素材の賦活時に、不活性ガスを流通させ生成アルカリ金属を移送する炭素材のアルカリリサイクル賦活方法。③アルカリ金属を捕捉する炭素材層の温度調節を行う、炭素材のアルカリリサイクル賦活方法。④アルカリ金属を捕捉した炭素材層を賦活する、炭素材のアルカリリサイクル賦活方法。⑤アルカリ賦活反応部、温度調節手段を備えた少なくとも1段のアルカリ金属を捕捉する捕捉部、不活性ガス導入口、排出口及び水蒸気導入口を配置した炭素材のアルカリリサイクル賦活装置。

【効果】 アルカリ賦活剤のトータル使用量の低減、賦活後の処理工程の簡素化を可能とする。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 アルカリ金属化合物を賦活剤とする炭素材のアルカリリサイクル賦活時に発生するアルカリ金属を炭素材層で捕捉した後に、水和してアルカリリサイクル賦活剤に戻し、再度アルカリリサイクル賦活を行うことを特徴とする炭素材のアルカリリサイクル賦活法。

【請求項 2】 アルカリ金属化合物を賦活剤とする炭素材のアルカリリサイクル賦活時に、不活性ガスを流通させ生成アルカリ金属を移送することを特徴とする請求項 1 記載の炭素材のアルカリリサイクル賦活法。

【請求項 3】 アルカリ金属を捕捉する炭素材層の温度調節を行うことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のアルカリリサイクル賦活法。

【請求項 4】 アルカリ金属を捕捉した炭素材層を賦活することを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれかに記載のアルカリリサイクル賦活法。

【請求項 5】 アルカリ賦活反応部、温度調節手段を備えた少なくとも 1 段のアルカリ金属を捕捉する捕捉部、不活性ガス導入口、排気口及び水蒸気導入口を配置したことを特徴とするアルカリリサイクル賦活装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は炭素材のアルカリリサイクル賦活方法及びその装置に関するものである。より詳細には、本発明は、アルカリ金属化合物賦活剤のトータル使用量の低減、賦活後の処理工程の簡略化を可能とする、炭素材のバッチ方式、半連続方式、及び連続方式のアルカリリサイクル賦活方法及びその装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】最近、より高比表面積を有する活性炭又は活性炭素繊維は、浄水器、電気二重層キャパシタ等に広く使用され、益々注目されるようになってきている。このように高比表面積の活性炭又は活性炭素繊維の製造には、アルカリ賦活剤による高温賦活法が比表面積が非常に大きい活性炭又は活性炭素繊維が得られる点で有利である。しかしながら、このアルカリ賦活剤による高温賦活法は、熔融状又は溶液状のアルカリ金属化合物等のアルカリ賦活剤で炭素材を賦活処理した後に水洗するという方法で行っているのが現状である。この場合、賦活処理後に生成したアルカリ金属は、得られた活性炭又は活性炭素繊維の水洗工程等で流去されてしまい、アルカリ賦活剤の使用量の低減、水洗等の処理工程の削除又は短縮、作業能率の向上等の低コスト製造プロセスの確立が急務であった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、アルカリ金属化合物賦活剤のトータル使用量の低減、賦活後の処理工程の簡素化を可能とする、炭素材のバッチ方式、半連続方式、及び連続方式のアルカリリサイクル賦

活方法及びその装置を提供するものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記課題を鋭意検討した結果、炭素材の賦活処理に使用した後のアルカリ金属化合物賦活剤から生成した金属アルカリを新たに配置した炭素材層により捕捉し、これを水和してアルカリ賦活剤に再生して再度炭素材の賦活に用いることにより、炭素材のアルカリリサイクル賦活プロセスを確立できることを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は；

(A) アルカリリサイクル賦活方法；

① アルカリ金属化合物を賦活剤とする炭素材のアルカリ賦活時に発生するアルカリ金属を炭素材層で捕捉した後に、水和してアルカリ賦活剤に戻し、再度アルカリ賦活を行うことを特徴とする炭素材のアルカリリサイクル賦活法を提供する。また、

② アルカリ金属化合物を賦活剤とする炭素材のアルカリ賦活時に、不活性ガスを流通させ生成アルカリ金属を移送する点に特徴を有する。また、

③ アルカリ金属を捕捉する炭素材層の温度調節を行う点に特徴を有する。また、

④ アルカリ金属を捕捉した炭素材層を賦活する点に特徴を有する。

【0005】(B) アルカリリサイクル賦活装置；

① アルカリ賦活反応部、温度調節手段を備えた少なくとも 1 段のアルカリ金属を捕捉する捕捉部、不活性ガス導入口、排気口及び水蒸気導入口を配置したことを特徴とするアルカリリサイクル賦活装置を提供する。

【0006】以下、本発明を詳細に説明する。

(A) 炭素材原料：本発明のアルカリ賦活プロセスにおいて、炭素材原料としては特に制限されないが、通常炭素材粉末又は炭素繊維を使用でき、アルカリ金属捕捉用にも使用する場合には、炭素繊維、特にピッチ系炭素繊維の使用が好適である。炭素材粉末原料としては、石油コークス、石炭、やしがら、おがくず、フェノール樹脂等の樹脂質の炭化したもの；石炭コークス、石炭タール等を炭化したもの等を挙げることができる。また、炭素繊維としては、石油ピッチ、石炭ピッチ等を原料とし、紡糸が可能ならば特に限定されるものではないが、特にメソフェーズピッチ系炭素繊維がアルカリ賦活の程度のコントロールという点から望ましい。炭素繊維の形状としては、長繊維状、短繊維状、ミルド状、マット又はフェルト状等任意の形状が可能である。マット又はフェルトや織布等の集合体状のものが、アルカリ賦活に際して発生するアルカリ金属の捕捉し易さの点から好ましく、また、アルカリ金属化合物との接触効率という点からミルド状のものが好ましい。更に、粉末状炭素材を用いる場合には、生成するアルカリ金属を移送し捕捉できる程度の通気性を有する袋状不織布等に収納することが良い。

【0007】(B) アルカリリサイクル賦活方法：本発明の炭素材のアルカリリサイクル賦活方法は、バッチ方式、半連続方式、または連続方式のいずれの方式でも行うことができる。図1は、本発明のアルカリリサイクル賦活方法の一例を示す模式図である。図1において、アルカリ賦活を行う賦活反応部5（炉1）、及び生成するアルカリ金属を捕捉する捕捉部6（炉2）、不活性ガス及び水蒸気の導入口、及び温度調節手段4である。

1) 図1に示されるように、最初に賦活反応装置内の賦活反応部5（炉1）で、炭素材をアルカリ賦活剤により所定の高温加熱条件下でアルゴン等の不活性ガスを流通させながら賦活して活性炭粉末又は活性炭素繊維とする。発生した反応ガス及びアルカリ金属蒸気は、不活性ガスとともに、賦活反応部5の下流側に設置され約750℃以下の温度に保持された捕捉部6（炉2）の炭素材層に導入され、アルカリ金属が炭素材層に捕捉され不活性ガス及び反応ガスは系外に排出される。捕捉部は1段でもよく、アルカリ金属の捕捉率を高めるために複数段設置してもよい。所定の賦活反応終了後、賦活反応部5内の賦活された活性炭粉末又は活性炭素繊維は水洗又は脱灰後に系外に取り出される。次に、捕捉部6（炉2）のアルカリ金属を捕捉した炭素材層に水蒸気を吹き付けてアルカリ金属を水和させた後、この炭素材層を賦活反応部5（炉1）に移し、必要により不足している賦活剤を補充するとともに、新しい炭素材層を捕捉部6（炉2）に捕捉炭素材層として導入した後、賦活反応部5（炉1）を所定の高温加熱条件にして賦活する。この操作を繰り返すことにより、アルカリリサイクル賦活処理を行うことができる。特に、最初に賦活反応部に導入する炭素材とアルカリ金属捕捉用の炭素材を同一素材にすることが効果的である。

【0008】図2は、本発明のアルカリリサイクル賦活方法の別の形態の一例を示す模式図である。図2において、アルカリ賦活を行う賦活反応部5（炉1）、生成するアルカリ金属を捕捉する捕捉部6（炉2）、炉1と炉2を仕切ることができる開閉バルブ9、不活性ガスの導入口7、不活性ガス、水蒸気及び反応ガスの排出口8、及び温度調節手段4である。図2において、アルカリリサイクル賦活は次のようにして行うことができる。

①ステージ1；アルカリ金属化合物の賦活剤と炭素材を賦活反応部5（炉1）に設置し、開閉バルブ9を開けた状態で導入口7から不活性ガスを流通させながら賦活処理を行い、活性炭粉末または活性炭素繊維とする。発生した反応ガス及びアルカリ金属蒸気は、不活性ガスとともに捕捉部6（炉2）に導入され、アルカリ金属は捕捉部6に設置した炭素材層で捕捉され、不活性ガス及び反応ガスは排出口8より系外へ排出される。所定の賦活処理終了後、開閉バルブ9を閉め、捕捉部6（炉2）のアルカリ金属を捕捉した炭素材層に水蒸気を吹き付けてアルカリ金属を水和させる。炉1の賦活された炭素材を取り

出し、新たな被賦活炭素材を捕捉部として炉1に導入する。

②ステージ2；開閉バルブ9を開け、今度は炉2を賦活反応部5とし、不活性ガスをステージ1とは逆方向に流通させながら、賦活処理を行い、活性炭粉末または活性炭素繊維とする。発生した反応ガス及びアルカリ金属蒸気は、炉1に設置した新たな炭素材層で捕捉する。所定の賦活処理終了後、開閉バルブ9を閉じ、炉1（ステージ2では捕捉部6）のアルカリ金属を捕捉した炭素材層に水蒸気を吹きつけてアルカリ金属を水和させる。炉2（賦活反応部5）の賦活された炭素材を取り出す。このように、ステージ1及びステージ2の操作を繰り返すことにより、アルカリ金属化合物をリサイクルしながら、炭素材の賦活処理を行うことができる。

【0009】2) 本発明によるアルカリ賦活では、アルカリ金属を捕捉した炭素材層に水蒸気を吹き付けてアルカリ金属を水和させた後、この炭素材層を賦活反応部に移し、賦活剤を補充することなしに昇温し、賦活することが可能である。アルカリ賦活は、アルゴン、窒素等の不活性ガス雰囲気で行うのが反応の円滑化、反応物の収率の点から好ましい。炭素材のアルカリ賦活時に、不活性ガスを流通させることが反応接触効率、アルカリ金属の回収の点から望ましい。

【0010】本発明に使用するアルカリ賦活剤としては、アルカリ金属の化合物であれば特に限定はされないが、例えば水酸化物、炭酸塩、亜硝酸塩、硫酸塩、塩化物、過マンガン酸塩等を挙げることができる。特に、アルカリ金属の水酸化物が好ましく、例えばナトリウム、カリウム、セシウム、リチウムなどの水酸化物が挙げられるが、水酸化カリウムの使用がより好ましい。アルカリ賦活剤の使用量は、通常炭素材1に対して重量割合で0.5～7倍、好ましくは1～4倍である。アルカリ賦活剤の使用量が0.5倍未満では細孔形成の効率が悪く、一方、7倍を越えて添加しても得られる炭素材の比表面積の増加は少なく、非効率的である。

【0011】アルカリ賦活時の賦活反応部の加熱は550℃以上1000℃以下、好ましくは600℃以上900℃以下、より好ましくは700℃以上850℃以下である。加熱時間は通常数時間、好ましくは1～10時間である。加熱温度が550℃未満では賦活反応が進み難く、1000℃を超えると装置の腐食等の観点から好ましくない。捕捉部の温度は、アルカリ金属の捕捉効率の点から750℃以下が好ましい。

【0012】(C) 炭素材としての好適なピッチ系炭素繊維の製造：

1) 原料ピッチ

本発明に用いるピッチ系炭素繊維の原料ピッチは、石油、石炭等様々な原料から作られるが、紡糸可能なら特に制限されない。

2) 紡糸

紡糸方法としては、従来の熔融紡糸、遠心紡糸、渦流紡糸等限定されるものではないが、紡糸装置の建設費や運転費等製造コスト面及び糸径のコントロールの自由度等品質面から、総合的にメルトブロー紡糸法が特に好ましい。このメルトブロー紡糸法は、本発明で好適な炭素材としているマット、フェルト状の炭素繊維集合体を製造するのに適している。

3) 不融化

原料ピッチは、熱可塑性有機化合物であり、繊維形態を保持したまま熱(炭化)処理するためには、紡糸の後、不融化処理が必要である。この不融化は常法により液相、気相で連続的に不融化処理することが可能であるが、通常には、空気、酸素、 NO_2 等の酸化性雰囲気で行なう。例えば、空気中での不融化においては、平均昇温速度 $1\sim 15^\circ\text{C}/\text{分}$ 、好ましくは $3\sim 12^\circ\text{C}/\text{分}$ で、処理温度範囲が $100\sim 350^\circ\text{C}$ 、好ましくは $150\sim 300^\circ\text{C}$ 程度の温度域で行なわれる。不融化工程を経ない、即ち、紡糸したままのピッチ繊維を用いてアルカリ金属化合物と均一混合して熱処理すると、加熱工程においてピッチ繊維が再熔融するため紡糸工程において形成された黒鉛層面の配向を乱すばかりでなく、極端な場合は繊維形状をなくしてしまう。

【0013】4) 軽度炭化

上記のようにして得られた不融化繊維は、そのままでも次の賦活処理工程に用いることが出来るが、最適には、事前に炭化処理、好ましくは軽度炭化処理を行うことが望ましい。上記の不融化繊維は揮発分を多く含むため、賦活工程での賦活収率が低くなるだけでなく、賦活反応において揮発するタール状物が反応系内を汚染するため、これらの揮発分を軽度炭化により予め除去することが望ましい。軽度炭化は窒素等の不活性ガス中で行われるが、処理温度範囲としては 1000°C 以下、好ましくは 350°C 以上 800°C 以下、より好ましくは 400°C 以上 700°C 以下である。この処理温度の上限が 1000°C を越えると賦活速度が遅くなり反応に長時間を要するため好ましくない。また、その下限温度は軽度炭化が円滑に行われるなら、特に制限されないが、炭化温度が低いと揮発成分が多くなり賦活収率が低くなるため 350°C 以上が好ましい。

【0014】5) ミルド化

このようにして得られた、不融化繊維或いは軽度炭化繊維は、マット、フェルト状のような集合体状のままでも賦活できるが、アルカリ金属化合物賦活剤との均一混合を向上させるために、賦活前に粉碎(ミルド化)することが好ましい。ミルド化の方法としては、ビクトリーミル、クロスフローミル等の高速回転ミル、ジェットミル等を用いることが有効である。ミルド化には、ヘンシェルミキサーやボールミル、擂潰機等による方法もあるが、これらの方法によると繊維の直径方向への加圧力が働き、繊維軸方向への縦割れの発生が多くなり好ましく

ない。また、ミルド化に長時間要し適切なミルド化方法とは言い難い。ミルド化を効率よく行うためには、例えばブレードを取付けたローターを高速で回転することにより、繊維を剪断・寸断する方法が適切である。繊維長は、ローターの回転数、ブレードの角度等を調整することによりコントロールすることが可能である。

【0015】6) アルカリ賦活

本発明に従って、不融化繊維又は更に軽度炭化した炭素繊維を賦活する。賦活後に反応物を常温に冷却した後、水洗し未反応のアルカリ賦活剤及びアルカリ金属残渣等を除去する。本発明に従って賦活処理を行うと、例えば、 $30\text{m}^2/\text{g}\sim 3000\text{m}^2/\text{g}$ のBET比表面積を有するピッチ系活性炭素繊維が得られる。

【0016】(D) 炭素材のアルカリ賦活装置：本発明の炭素材のアルカリリサイクル賦活方法は、バッチ方式、半連続方式、及び連続方式の何れの方式でも行うことができ、これらの方式及び賦活処理の目的などにより、バッチ装置、半連続装置、連続装置を使用することができる。本発明のアルカリリサイクル賦活を行う装置は、アルカリ金属化合物を賦活剤として炭素材の賦活処理を行うアルカリ賦活反応部、賦活処理で発生するアルカリ金属蒸気を炭素材層に捕捉する少なくとも1段の捕捉部、不活性ガス導入口、水蒸気導入口及び反応ガス等の排出口を備えている。また、必要により、賦活反応部と捕捉部との間に開閉バルブを設置する。上記、バッチ装置、半連続装置、及び連続装置において、温度調節手段により賦活層及び捕捉部の温度を制御し、アルカリ賦活条件並びにアルカリ金属の捕捉量を制御させることが望ましい。温度調節手段としては、通常のヒーター等を使用できる。また、温度の精密な制御のために、通常の温度コントローラー等を使用できる。必要により、冷却が可能としても良い。

【0017】本発明のアルカリリサイクル賦活装置は、所望により縦型にすることも横型にすることも可能である。各炭素材の賦活反応部及び捕捉部の壁への保持には、特に仕切り等は必要がなく、例えば炭素材を壁に軽く係止する係止片を設けても良い。

【0018】

【実施例】以下本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はそれに限定されるものではない。

(実施例1) 石油の分解残渣油を熱処理して得たメトラー軟化点 285°C の光学的異方性ピッチを幅 2mm のスリット中に直径 0.2mm の紡糸孔を1列に $1,000$ 個有する口金を用いてメルトブロー紡糸しピッチ繊維を製造した。この紡出されたピッチ繊維を捕集部分が 35 メッシュのステンレス製金網で構成されたベルトの背面から吸引してベルト上に捕集した。得られたピッチ繊維のマット状物を空気中で平均昇温速度 $4^\circ\text{C}/\text{分}$ で不融化処理を行った後、窒素ガス中で 650°C で軽度炭化処理を行って、メソフェーズ系炭素繊維マットを得た。そこ

で、図 1 に示されたアルカリリサイクル賦活装置を用いて、賦活反応部の温度調節手段 4 の温度を 800℃、及び捕捉部の温度調節手段の温度を 740℃に設定し、アルカリ金属捕捉用炭素材として、前述のマットを使用した。水酸化カリウム賦活剤 2.4g をメソフェーズピッチ系炭素繊維マット 0.6g と混合し ($\text{KOH}/\text{CF} = *$
(活性炭素繊維の比表面積))

* 4)、5℃/分で昇温して 800℃で 5 時間賦活反応を行い活性炭素繊維を得た。その結果を表 1 の (1) に示す。

【0019】

【表 1】

		比表面積 (m^2/g)	KOH/炭素繊維
(1)	炭素繊維	2978	4
(2)	捕捉炭素繊維	1225	0.66

【0020】捕捉部のマットに水蒸気を吹き付け、捕捉した金属カリウムを水和した後、賦活反応部に移し、同じ条件で賦活したところ最初の活性炭素繊維と同程度に賦活された活性炭素繊維が得られた。尚、捕捉部の金属カリウムを捕捉したマットに水蒸気を吹き付け、捕捉した金属カリウムを水和した後、賦活反応部に移し、アルカリ金属化合物を加えることなくそのまま賦活した。その結果を、表 1 の (2) に示す。その結果、リサイクル 20 効果を確認できた。

【0021】

【発明の効果】本発明の方法によると、炭素材の賦活処理に使用した後のアルカリ賦活剤から生成した金属アルカリを別の炭素材層により捕捉し、これを水和してアルカリ賦活剤に再生して再度該炭素材層の賦活に用いることにより、アルカリ賦活剤のトータル使用量の低減、賦活後の処理工程の簡素化を可能とする、炭素材のアルカリリサイクル賦活方法及び装置を提供できる。なお、本※

※ 発明の方法により得られた活性炭粉末及び活性炭繊維は、浄水器、電気二重層キャパシタなどに用いることができる。

【図面の簡単な説明】

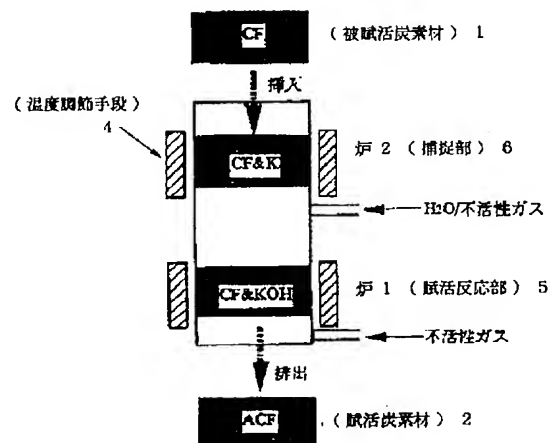
【図 1】本発明のアルカリリサイクル賦活方法のプロセスを示す模式図である。

【図 2】本発明のアルカリリサイクル賦活方法のプロセスを示す模式図である。

【符号の説明】

- 1 被賦活炭素材
- 2 賦活炭素材
- 4 温度調節手段
- 5 賦活反応部
- 6 捕捉部
- 7 導入口
- 8 排出口
- 9 開閉バルブ

【図 1】



【図2】

